



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b>  <b>C11C 3/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 93/09212</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 13. Mai 1993 (13.05.93)
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"><div style="width: 55%;"><p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/AT92/00136</p><p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. November 1992 (03.11.92)</p><p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> A 2200/91      6. November 1991 (06.11.91)    AT</p><p><b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> WIMMER, Theodor [AT/AT]; Frannach 14, A-8081 Heiligenkreuz (AT).</p><p><b>(74) Anwalt:</b> ATZWANGER, Richard; Mariahilfer Straße 1c, A-1060 Wien (AT).</p><p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CS, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, PL, RO, RU, SD, SE, UA, US, euro- päisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG).</p></div><div style="width: 40%;"><p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p></div></div>		
<p><b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PREPARING FATTY ACID ESTERS OF SHORT-CHAIN MONOHYDRIC ALCOHOLS</p> <p><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREESTERN KURZKETTIGER EINWERTIGER ALKOHOLE</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>A process is disclosed for preparing fatty acid esters of short-chain monohydric aliphatic alcohols or monoalkylated diols by basically catalyzed esterification of natural, partially or totally synthetic fatty acid glycerides, as well as fatty acid glyceride-based waste products, such as used frying oils. The process is characterized in that the unpurified fatty acid glycerides, containing in particular high proportions of free fatty acids and phosphatides, (a) are esterified in one or several steps in the presence of a basic catalyst with an excess of short-chain alcohol or monoalkylated diol; (b) the glycerin phase produced after the first esterification step is at least partially added to the second or following step, after esterification has been carried out, and the mixture is stirred; (c) the glycerin phase is again separated, the supernatant fatty acid ester is cleared of excess alcohol or diol, then treated with a possibly diluted organic or inorganic acid, and if necessary filtered. This process, that is carried out without pressure and heat supply, is characterized by a technically simple implementation by means of simple equipment, and by a high degree of purity of the thus obtained fatty acid esters.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern kurzkettiger einwertiger aliphatischer Alkohole oder monoalkylierter Diole durch basisch katalysierte Umesterung von natürlich vorkommenden oder teil- bzw. vollsynthetischen Fettsäureglyceriden sowie Abfallprodukten auf Basis von Fettsäureglyceriden, wie gebrauchten Fritierölen, beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Fettsäureglyceride in ungereinigtem Zustand, insbesondere mit hohen Anteilen an freien Fettsäuren und Phosphatiden, a) in Gegenwart eines basischen Katalysators mit einem Überschuß des kurzkettigen Alkohols oder monoalkylierten Diols in zwei oder mehreren Stufen umgeestert werden, daß b) die nach der Umesterung in der ersten Stufe anfallende Glycerinphase zumindest teilweise zur zweiten bzw. zur jeweils folgenden Stufe nach deren Umesterung unter Rühren zugefügt wird und, daß c) nach erneuter Abtrennung der Glycerinphase der überstehende Fettsäureester von überschüssigem Alkohol bzw. Diol befreit und anschließend mit einer gegebenenfalls verdünnten organischen oder anorganischen Säure behandelt und gegebenenfalls filtriert wird. Das drucklos und ohne Wärmezufuhr arbeitende Verfahren zeichnet sich durch eine technisch und apparativ einfache Durchführung sowie durch einen hohen Reinheitsgrad der erhaltenen Fettsäureester aus.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern  
kurzkettiger einwertiger Alkohole

Die gegenständliche Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern und/oder Fettsäureestergemischen kurzkettiger einwertiger Alkohole oder monoalkylierter Diöle durch Umesterung von Fettsäureglyceriden mit den kurzkettigen Alkoholen oder monoalkylierten Diolen in Gegenwart von basischen Katalysatoren.

Die erfindungsgemäß hergestellten Fettsäureester eignen sich je nach eingesetzten Ausgangsmaterialien als pharmazeutische, diätetische oder kosmetische Rohstoffe, als Zwischenprodukte für weitere Fettsäurederivate, wie Fettalkohole, Fettamine, Tenside usw., sowie als Schmiermittel, Weichmacher, Hydrauliköle, Brennstoffe und Kraftstoffe zum Betrieb von Dieselmotoren.

Zufolge ihrer Eignung als Dieselkraftstoff haben solche Fettsäureester aus Gründen des Umweltschutzes, des Ersatzes fossiler durch erneuerbare Energiequellen, sowie im Zusammenhang mit den in der Landwirtschaft auftretenden Problemen in letzter Zeit besondere Bedeutung erlangt.

Die Herstellung von Fettsäureestern durch basisch katalysierte Umesterung ist seit langem bekannt. Eine Übersicht über bekannte Verfahren findet sich in J.A.O.C.Soc. 61(1984) S.343ff. sowie in Ullmann, Enzyklopädie d.techn.Chemie, 4.Aufl., Bd.11, S.432. Die Herstellung erfolgt bei allen Verfahren durch Vermischen von Fettsäureglyceriden, insbesondere tierischen oder pflanzlichen Ölen und Fetten, mit einem Überschuß der kurzkettigen Alkohole unter Zugabe eines basischen Katalysators und Abtrennen der sich in der Folge bildenden schwereren Glycerinphase unter je nach Qualität der Ausgangsmaterialien unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Die wesentlichen Nachteile der bekannten Verfahren bestehen darin, daß die Fettsäureglyceride, wenn die Umesterung bei Temperaturen unter 100°C und drucklos erfolgen soll, nach ihrer Gewinnung, z.B. durch Pressen oder Extrahieren, gerei-

nigt, insbesondere von freien Fettsäuren und Phosphaten befreit, werden müssen. Sofern demgegenüber ungereinigte Fettsäureglyceride eingesetzt werden, müssen hohe Drücke und hohe Temperaturen oder andere Maßnahmen, wie Vorveresterung der freien Fettsäuren, Alkoholdampf-Gegenstromverfahren etc., angewendet werden. Alle diese Maßnahmen erfordern einen großen technischen und apparativen Aufwand und damit hohe Investitionskosten und erschweren oder verhindern die Anwendung dieser Verfahren zur Gewinnung von erneuerbaren und umweltfreundlichen Energieträgern in Kleinanlagen, z.B. im Rahmen von landwirtschaftlichen Betrieben oder in Entwicklungsländern.

Weitere Nachteile bzw. Schwierigkeiten bei den bekannten Verfahren treten bei der Phasentrennung zwischen der leichteren Fettsäureesterphase und der schwereren Glycerinphase auf, die entweder sehr langsam oder infolge von Emulsionsbildung unvollständig oder überhaupt nicht erfolgt, was vor allem bei rohen, heißgepreßten oder extrahierten Pflanzenölen mit hohem Phosphatidgehalt zutrifft.

Eine weitere Schwierigkeit stellt die Abtrennung von in der Fettsäureesterphase verbliebenen Anteilen des basischen Katalysators dar. Sofern diese Abtrennung durch Waschen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren erfolgt, werden durch Emulsionsbildung, vor allem bei Einsatz phosphatidreicher Öle, und durch hohen Anfall von Abwässern Probleme verursacht. Im Falle der Verwendung von Ionenaustauschern werden mit deren Regenerierung und den dabei anfallenden Abwässern Probleme bedingt.

Es besteht daher das Bedürfnis nach einem Verfahren, das bei geringstem technischen und apparativen Aufwand bei Umgebungstemperaturen und Atmosphärendruck, bei Verwendung roher ungereinigter pflanzlicher oder tierischer Öle und Fette, insbesondere solchen mit hohem Gehalt an freien Fettsäuren und Phosphatiden, bei schneller und vollständiger Abtrennung der Glycerinphase und bei einfacher Entfernung der Katalysatorreste Fettsäureester von hoher Reinheit liefert, wie dies z.B. die Verwendung als Dieselmotorkraftstoff erfordert.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß

- a) die Umesterung in Gegenwart von 0,5 bis 5,0 %, bezogen auf die Masse des eingesetzten Fettsäureglycerides, eines basischen Katalysators bei einem Überschuß des kurzkettigen Alkohols oder monoalkylierten Diols von 1,1 bis 3,0 Mol je Mol an Glycerin gebundener Fettsäure, gegebenenfalls in Anwesenheit von 0,5 % bis 10 % Wasser, bezogen auf die Masse des eingesetzten Fettsäureglycerides, in mehreren, vorzugsweise zwei, Stufen durchgeführt wird, daß
- b) die nach erfolgter Umesterung nach der ersten Stufe durch Absetzen und Abtrennen gewonnene Glycerinphase entweder ganz oder teilweise, mindestens aber zu einem Zehntel, nach der Umesterung der zweiten Stufe oder einer weiteren Stufe dieser unter Rühren zugefügt wird und daß
- c) nach erneutem Absetzen und Abtrennen der Glycerinphase und nach Entfernung von überschüssigem kurzkettigen Alkohol oder monoalkylierten Diol eine gegebenenfalls verdünnte organische oder anorganische Säure unter Rühren zugefügt wird, nach erfolgter Phasentrennung die Fettsäureesterphase abgezogen und diese gegebenenfalls filtriert wird.

So hergestellte Fettsäureester erfüllen ohne weitere Behandlung alle an Dieselkraftstoffe gestellten Reinheitsanforderungen.

Als Katalysatoren kommen basische Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen, beispielsweise die Oxide, Hydroxide, Alkoholate, Borate, Carbonate, Aluminate oder Silikate von Lithium, Natrium, Kalium oder Calcium, als konzentrierte wässrige oder alkoholische Lösungen in Frage.

Als kurzkettige Alkohole kommen einwertige aliphatische Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methanol, Ethanol, Butanole, Gärungsamylalkohole, Neopentylalkohol und Fuselöle, sowie aliphatische Dirole mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, die durch Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen monoalkyliert sind, wie z.B. Ethylenglykolmonomethylether, 1,2-Propandiolmonomethylether oder Ethylenglykolmono-i-propylether, in Frage. Die genannten Alkohole oder monoalkylierten Dirole

können sowohl rein als auch in beliebigen Mischungsverhältnissen untereinander zum Einsatz kommen.

Als Fettsäureglyceride kommen alle natürlich vorkommenden pflanzlichen oder tierischen Fette und Öle, alle teil- und vollsynthetischen Fettsäureglyceride sowie gebrauchte Fettsäureglyceride, wie z.B. gebrauchte Speiseöle und Fette, sowie gebrauchte technische Fette und Öle auf Glyceridbasis, beispielsweise Soyaöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Rapsöl, Ricinusöl, Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Baumwollsamensöl, Erdnußöl, Olivenöl, Rindertalg, gebrauchtes Fritieröl bzw. Fett, gebrauchte Hydraulik- oder Schmieröle, in Frage. Die genannten Öle können in rohem Zustand aus Heiß- oder Kaltpressung oder aus einer Extraktion mit bis zu 20 % freien Fettsäuren und bis zu 3 % Phosphatiden, aber auch in beliebig gereinigter Form eingesetzt werden. Sie können allein oder in beliebigen Mischungsverhältnissen untereinander vorliegen.

Als organische oder anorganische Säuren kommen beispielsweise Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Bor-, Ameisen-, Essig-, Milch-, Glucon-, Oxal-, Bernstein-, Malein-, Wein-, Äpfel- und Citronensäure sowie organische Sulfonsäuren und Schwefelsäurehalbester und konzentrierte Lösungen von sauren Salzen, wie Kalium- oder Natriumhydrogensulfat, Kalium- oder Natriumdihydrogenphosphat oder Mono-Kalium oder Mono-Natriumdihydrogen-citrat, in Frage.

Die Säuren können in konzentrierter oder halbkonzentrierter Form zum Einsatz kommen. Auch 10- bis 20 %-ige Säurelösungen können verwendet werden.

Die Umesterung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt dabei in der Weise, daß das Fettsäureglycerid in einem Behälter vorgelegt wird, daß in einer ersten Stufe 4 Zehntel bis 10 Zehntel der insgesamt zum Einsatz kommenden Menge des kurzkettigen Alkohols oder monoalkylierten Diols und 4 Zehntel bis 9 Zehntel der insgesamt zum Einsatz kommenden Menge des Katalysators, in konzentrierter wässriger oder alkoholischer Lösung unter Rühren zugegeben werden und diese Masse 5 bis

60 Minuten gerührt wird. Nach erfolgter Phasentrennung durch Schwerkraftwirkung wird die schwerere Glycerinphase durch eine am Boden des Behälters befindliche Öffnung abgelassen und wird der Überstand in einer zweiten oder in weiteren Stufen mit der(den) restlichen Menge(n) des kurzkettigen Alkohols oder Diols oder ohne einen weiteren Zusatz derselben und mit der(den) restlichen Menge(n) des basischen Katalysators unter Rühren versetzt und 5 bis 60 Minuten gerührt. Anschließend wird die zuvor abgelassene Glycerinphase zur Gänze oder teilweise, mindestens aber zu einem Zehntel, zugegeben und wird diese Masse 2 bis 10 Minuten gerührt. Bei den mehr als zweistufigen Durchführungsverfahren wird jeweils die Glycerinphase aus der vorhergehenden Stufe zur folgenden Stufe nach deren Umesterung zugegeben. Nach erfolgter Phasentrennung wird die Glycerinphase wieder abgelassen und wird der überstehende Fettsäureester in bekannter Weise von überschüssigem Alkohol oder Diol durch destillative oder adsorptive Methoden befreit und wird gegebenenfalls nach Absetzen und Abtrennen einer weiteren Menge einer schwereren Phase eine gegebenenfalls verdünnte organische oder anorganische Säure zugegeben und wird diese Masse 10 bis 60 Minuten gerührt. Die Menge der benötigten Säure ist sehr gering. Sie richtet sich nach der im Fettsäureester verbliebenen Menge an basischem Katalysator und bewegt sich im Bereich von 0,02 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Fettsäureesters. Vorzugsweise wird die Säure in einer Menge von 1 % bis 10 % zugegeben, worauf die Masse gerührt wird. Nach erfolgter Phasentrennung wird die Säurephase für den nächsten Ansatz wieder verwendet und zwar solange, bis ihre Kapazität erschöpft ist, das heißt die Säure annähernd neutralisiert ist. Nach erfolgter Phasentrennung wird der überstehende Fettsäureester abgezogen und wird er, gegebenenfalls, vorzugsweise mittels eines Koaleszenzfilters gefiltert.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in allen Umesterungsstufen vorzugsweise derselbe kurzkettige Alkohol oder dasselbe monoalkylierte Diol oder ein bestimmtes Mischungsverhältnis von diesen und derselbe Katalysator verwendet. Es

ist aber auch möglich, in der ersten Stufe den einen der genannten Alkohole oder ein Diol und in den weiteren Stufen einen anderen der genannten Alkohole oder ein anderes Diol zu verwenden. Weiters ist es möglich, in der ersten Stufe den einen und in der zweiten Stufe einen anderen der genannten Katalysatoren zu verwenden.

Die Umesterung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen  $-25^{\circ}\text{C}$  und  $+60^{\circ}\text{C}$ , sofern die Viskosität oder der Stockpunkt des Fettsäureglycerides dies zuläßt. Gegebenenfalls ist es notwendig, Fettsäureglyceride, die bei der Umgebungstemperatur in fester Form vorliegen, durch Erwärmen in den flüssigen Zustand überzuführen.

Die Herstellung der Fettsäureester nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in offenen oder geschlossenen Behältern beliebiger Größe, die vorteilhafterweise mit einer Abbläsvorrichtung am Boden ausgestattet sind, ausgeführt werden. Das Rühren kann bei Ansatzgrößen bis etwa 2000 Liter von Hand, mittels eines elektrischen oder druckluftbetriebenen, einfachen Flügelrührers oder vorteilhafterweise in geschlossenen Behältern mit fix montiertem Rührwerk erfolgen. Die Trennung der Phasen erfolgt durch die Einwirkung der Schwerkraft. Die Entfernung von überschüssigem Alkohol oder monoalkyliertem Diol erfolgt in bekannter Weise, beispielsweise mittels Fallfilmverdampfer, Durchblasen von Luft, Stickstoff oder Wasserdampf. Die notwendigen Manipulationen können von Hand durchgeführt oder beliebig automatisiert werden. Bei Vorhandensein geeigneter Dosiervorrichtungen, eines speziellen Reaktionsgefäßes und eines entsprechenden Überwachungssystems kann das erfindungsgemäße Verfahren auch kontinuierlich ausgeführt werden.

Das Verfahren zeichnet sich durch folgende wesentliche Vorteile aus:

sehr schnelle und exakte Trennung der Phasen auch bei hohen Phosphatidgehalten;

hoher Reinheitsgrad der Fettsäureester;

geringster technischer und apparativer Aufwand;



Umesterung bei Umgebungstemperaturen und Atmosphärendruck;  
Einsatzmöglichkeit roher Öle und Fette, insbesondere solcher  
mit hohem Gehalt an Phosphatiden;  
Verwendungsmöglichkeit von handelsüblicher konzentrierter  
wässriger Natron- oder Kalilauge und somit Vermeidung der Zu-  
bereitung der Katalysatorlösung.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der folgenden Beispiele  
erläutert:

Beispiel 1:

100 g heißgepreßtes Rapsöl mit 1,4 % freien Fettsäuren und  
1,5 % Phosphatiden wird in einem Becherglas vorgelegt, 20 ml  
Methanol, in dem 1,0 g Kaliumhydroxid gelöst sind, werden zu-  
gefügt und die Masse wird mittels eines Magnetrührers bei ca.  
20°C 40 Minuten lang gerührt. Nach spätestens einstündigem  
Stehen haben sich zwei exakt getrennte Phasen gebildet. Nach  
Überführen in einen Scheidetrichter können 17 g der schwereren  
Glycerinphase abgetrennt werden. Der Überstehende Fettsäure-  
ester wird wieder in das Becherglas übergeführt, 0,9 ml Metha-  
nol, in dem 0,3 g Kaliumhydroxid gelöst sind, werden zugefügt  
und die Masse wird 45 Minuten lang gerührt. Nach dieser Zeit  
werden 15 g der vorher abgetrennten Glycerinphase zugefügt und  
diese Masse wird weitere zwei Minuten gerührt. Nach spätestens  
einstündigem Stehen wird die Glycerinphase erneut abgetrennt.  
Die Menge beträgt 16,5 g. Der Überstand wird hierauf in einem  
Rotationsverdampfer von überschüssigem Methanol befreit und  
wird anschließend mit 5 g einer 60 %-igen wässrigen Citronen-  
säurelösung 30 Minuten gerührt. Nach 10 Minuten ist die Pha-  
sentrennung beendet. Der Überstehende Fettsäureester wird zur  
vollständigen Abtrennung der Säurephase über ein Papierfilter  
filtriert.

Die Ausbeute an Rapsmethylester beträgt 95 g.

Nicht umgeesterte Fettsäureglyceride: 0,9 %

freies Glycerin: 0,02 %

Gesamtglycerin: 0,15 %

Sulfatasche: 0,01 %

Verkokungsrückstand nach Conradson: 0,04 %

Beispiel 2:

100 g gebrauchtes Fritierfett aus einem Restaurantbetrieb mit 0,8 % freien Fettsäuren wird auf ca. 40°C erwärmt, mit 20 ml Methanol, welches 1,0 g Kaliumhydroxid enthält, versetzt und es wird genau wie unter Beispiel 1 verfahren. Die Ausbeute beträgt 91 g.

freies Glycerin: 0,005 %

Gesamtglycerin: 0,25 %

Sulfatasche: 0,01 %

Verkokungsrückstand nach Conradson: 0,05 %

Beispiel 3:

100 g kaltgepresstes Rapsöl mit 0,6 % freien Fettsäuren und 0,02 % Phosphatiden wird in einem Becherglas vorgelegt, 22 ml Methanol und 3,0 g einer 47 %-igen wässrigen Kalilauge werden zugefügt und diese Masse wird mit einem Magnetrührer 60 Minuten gerührt. Nach zwei Stunden Stehen wird die Glycerinphase abgetrennt. Zum Überstand werden weitere 0,65 g 47 %-ige Kalilauge zugegeben, diese Masse wird 60 Minuten gerührt, anschließend werden 8 g Glycerinphase aus der ersten Stufe zugegeben, diese Masse wird weitere zwei Minuten gerührt und nach zweistündigem Absetzen wird die Glycerinphase abgetrennt. Nach Entfernung des überschüssigen Methanols im Rotationsverdampfer werden 5 ml 85 %-ige Phosphorsäure zugegeben und wird diese Masse 5 min gerührt. Nach einer Stunde werden die Phasen getrennt und der überstehende Rapsmethylester wird über ein Papierfilter filtriert.

Ausbeute: 93 g

Gesamtglycerin: 0,24 %

Sulfatasche: 0,015 %

Verkokungsrückstand nach Conradson: 0,02 %

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern und Fettsäureestergemischen kurzkettiger einwertiger Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder monoalkylierter Diole mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen durch Umesterung von Fettsäureglyceriden mit diesen Alkoholen oder Diolen in Gegenwart basischer Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) die Umesterung in Gegenwart von 0,5 % bis 5,0 %, bezogen auf die Masse des eingesetzten Fettsäureglycerides, eines basischen Katalysators bei einem Überschuß des kurzkettigen Alkohols oder monoalkylierten Diols von 1,1 bis 3,0 Mol je Mol an Glycerin gebundener Fettsäure, gegebenenfalls in Anwesenheit von 0,5 % bis 10 % Wasser, bezogen auf die Masse des eingesetzten Fettsäureglycerides, in mehreren, vorzugsweise zwei, Stufen durchgeführt wird, daß
- b) die nach erfolgter Umesterung nach der ersten Stufe durch Absetzen und Abtrennen erhaltene Glycerinphase entweder ganz oder teilweise, mindestens aber zu einem Zehntel, nach der Umesterung der zweiten Stufe oder einer weiteren Stufe dieser unter Rühren zugefügt wird und daß
- c) nach Absetzen und Abtrennen der schwereren Glycerinphase und nach Entfernung von überschüssigem kurzkettigen Alkohol oder monoalkylierten Diol eine gegebenenfalls verdünnte organische oder anorganische Säure unter Rühren zugefügt wird, nach erfolgter Phasentrennung die Fettsäureesterphase abgezogen und diese gegebenenfalls filtriert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung in einem Temperaturbereich zwischen  $-25^{\circ}\text{C}$  und  $+60^{\circ}\text{C}$  und bei Atmosphärendruck erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe 4 Zehntel bis 10 Zehntel und in der zweiten Stufe oder in weiteren Stufen 0 bis 6 Zehntel der Gesamtmenge an kurzkettigem Alkohol oder monoalkyliertem Diol zum Einsatz kommen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe 4 Zehntel bis 9 Zehntel und in der zweiten Stufe 1 Zehntel bis 6 Zehntel der Gesamtmenge des basischen Katalysators zum Einsatz kommen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in allen Umesterungsstufen derselbe kurzkettige Alkohol oder dasselbe monoalkylierte Diol und derselbe basische Katalysator zum Einsatz kommen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe ein bestimmter Alkohol oder monoalkyliertes Diol oder ein bestimmtes Mischungsverhältnis der Alkohole bzw. Diole und ein bestimmter basischer Katalysator und in den weiteren Stufen ein anderer Alkohol bzw. anderes Diol oder ein anderes Mischungsverhältnis der Alkohole bzw. Diole und ein anderer basischer Katalysator zum Einsatz kommen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß einwertige aliphatische Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methanol, Ethanol, Butanole, Gärungsamylalkohol, Neopentylalkohol oder Fuselöle, und aliphatische Diole mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, die durch Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen monoalkyliert sind, wie beispielsweise Ethylenglykolmonomethylether, 1,2-Propandiolmonomethylether oder Ethylenglykolmonoisopropylether, oder Gemische hiervon zum Einsatz kommen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren basische Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen, beispielsweise die Oxide, Hydroxide, Alkoholate, Borate, Carbonate, Aluminate und Silikate von Lithium, Natrium, Kalium oder Calcium, in konzentrierter wässriger oder alkoholischer Lösung zum Einsatz kommen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Fettsäureglyceride natürlich vorkommende pflanzliche und tierische Fette und Öle, teil- oder vollsyn-

thetische Fettsäureglyceride sowie gebrauchte Fettsäureglyceride, wie z.B. gebrauchte Speiseöle und Fette, sowie gebrauchte technische Fette und Öle auf Glyceridbasis, beispielsweise Soyaöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Rapsöl, Ricinusöl, Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Baumwollsaamenöl, Erdnußöl, Olivenöl, Rindertalg, gebrauchtes Fritieröl, gebrauchte Hydraulik- oder Schmieröle, in roher, ungereinigter oder beliebig gereinigter Qualität, mit Gehalten an freien Fettsäuren bis 20 % bzw. Phosphatidgehalten bis 3 %, sowie Gemische der genannten Öle und Fette eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als organische oder anorganische Säuren Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Bor-, Ameisen-, Essig-, Milch-, Glucon-, Oxal-, Bernstein-, Malein-, Wein-, Äpfel- und Citronensäure sowie organische Sulfonsäuren und Schwefelsäurehalbester sowie konzentrierte Lösungen von sauren Salzen, wie Kalium- oder Natriumhydrogensulfat, Kalium- oder Natriumdihydrogenphosphat oder Mono-Kalium- und Mono-Natriumhydrogencitrat, zum Einsatz kommen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure in konzentrierter oder halbkonzentrierter Form eingesetzt wird.